

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ СИЛЬНОТОЧНОЙ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛОВ ЖИЛЫ «ЮЖНАЯ» АДУЙСКОГО ПЕГМАТИТОВОГО ПОЛЯ)

Е.С. Шагалов, Н.В. Вахрушева, С.Л. Вотяков

Катодолюминесценция – широко используемый метод минералогических исследований, однако до настоящего времени практически во всех люминесцентных работах для возбуждения свечения использовались слаботочные источники (пучки) электронов как стационарные, так и импульсные. Представляется, что новые возможности для расширения метода должны открываться при использовании сильноточных импульсных источников возбуждения, основанных на эффекте взрывной эмиссии катода [Месяц, 1974]. Этот эффект был положен в техническую основу прибора «КЛАВИ-Р», разработанного Институтом электрофизики УрО РАН и ЗАО НПЦ «РОСНА». Данный прибор использован нами для возбуждения и регистрации спектров люминесценции минерального вещества. Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось при облучении в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 нс с максимальной энергией электронов 140-160 кэВ и плотностью пучка 10^7 вт/см². Глубина пробега электронов с такой энергией в веществе порядка 100 мкм; однако в некоторых минералах размер светящегося слоя, фиксируемого визуально, достигал 1 мм и более. При использовании для возбуждения свечения пучка электронов достаточно высокой энергии и плотности, в минерале индуцируется большое число различных физических процессов как в его электронной, так, возможно, и в атомной структуре, в их числе ионизация атомов, слагающих образец, возникновение вторичного рентгеновского излучения, образование свободных носителей – электронов и дырок, их локализация на ловушках с перезарядкой ионов и образованием радиационных центров окраски, смещение ионов из регулярных позиций решетки и пр. Многие из перечисленных физических процессов могут вызывать вторичное свечение в видимой и ближней УФ и ИК-областях, т.е. сопровождаться люминесценцией. Импульсный характер возбуждения приводит к

дополнительному усложнению процессов. Можно предполагать, что спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) в природных минералах, содержащих большое число центров свечения и захвата носителей, должны носить сложный суперпозиционный характер, значительно видоизменяться при изменении числа возбуждающих. Отсюда следует однозначный вывод о необходимости проведения специальных методических исследований по ИКЛ минералов. Начало такого рода работ положено публикациями (см. например [Соломонов, Михайлов, 2003]), настоящая работа – их продолжение. В ней в качестве объекта исследований были выбраны минералы, обнаруженные при расчистке и исследовании жилы «Южная» в 2002-2003 гг. сотрудниками Режевского природно-минералогического заказника и кафедры минералогии, петрографии и геохимии УГГГА. Облучение проб минералов проводилось цугом из 30 импульсов и более, следующих с частотой 1 Гц; регистрация спектра ИКЛ осуществлялась посредством многоканального фотоприемника в видимой и ближней ИК-области в диапазоне 350-850 нм (1,5-3,5 эВ) при погрешности измерения длины волны порядка 1 нм. Необходимо отметить, что электронный пучок вызывает также ионизацию и свечение воздуха в камере с образцом; поэтому при низкой интенсивности люминесценции образца из его спектра необходимо было вычитать спектр свечения воздуха. Спектр ИКЛ в дальнейшей подвергнулся цифровой обработке с использованием программы Peakfit 4.1, для аппроксимации спектров использовались кривые гауссовой формы, последние удовлетворительно описывали экспериментальные данные. Ниже приведены результаты первых измерений, проведенных на приборе «КЛАВИ-Р», которые можно рассматривать в качестве опробования данного прибора.

Гранитные пегматиты Адуйского поля локализованы в западном гнейсовом обрамлении одноименного гранитного массива. Подав-

ляющее большинство пегматитовых тел Адуа имеют выдержанное северо-восточное простирание и крутое, вплоть до вертикального, падение. Положение по отношению к вмещающим их роговообманковым, биотит-роговообманковым гнейсам и биотитовым гранито-гнейсам в подавляющем большинстве случаев секущее.

Пегматитовое тело прослежено по простиранию на 43 метра при мощности от 1 до 3,5 м; оно состоит из двух частей: северной – «топазовой» и южной – «хризоберилловой». Северная часть расчищена до глубины 2,6 метра, южная – до 7,5 метров. Между ними вскрыта перемычка гранито-гнейса, мощностью около 1,2 м.

Петрографический разрез пегматитового тела от вмещающих биотитовых гранито-гнейсов к центру жилы симметричный: в контакте с гранито-гнейсом, как в северной, так и в южной частях жилы находятся пегматиты графической структуры. Аплитовая зона, характерная для других пегматитовых жил Адуа, либо отсутствует, либо представляет собой более поздний маломощный прожилок. Строение зоны графического пегматита неоднородно: внешняя подзона представлена кварц-ортоклазовым среднеграфическим пегматитом с невыдержанной формой ихтиоглиптов кварца; центральная подзона сложена кварц-олигоклазовым пегматитом мелкографической структуры с крупными лейстами мечевидного биотита; внутренняя подзона имеет кварц-ортоклазовый состав с ориентировкой ихтиоглиптов кварца перпендикулярно контакту с блоковой зоной. Блоковая зона развита в южной «хризоберилловой» части жилы. Строение блоковой зоны невыдержанное по падению: блоки ортоклаза сменяются мусковит-полевошпатовым агрегатом, к которому и приурочена разнообразная минерализация. Блоковая зона находится в контакте с кварцевым ядром, внешняя часть которого молочно-белого, внутренняя – серого цвета. По монофракции мусковита из мусковит-полевошпатового агрегата блоковой зоны определен калий-аргоновый возраст, который составил 257 ± 8 млн лет (аналитик Б.А. Калеганов).

В северной «топазовой» части графический пегматит сменяется к центру жилы зоной мелкозернистого альбитового пегматита, наиболее богатого второстепенными и акцессорными минералами. К центру жилы в альбитовом пегматите увеличивается количество и размер индивидов мусковита. Кварцевое ядро в северной части жилы (до глубины 2,5 м) отсутству-

ет. В альбитовой зоне отмечаются небольшие щелевидные пустоты, вокруг которых наблюдается локальное развитие элементов блоковой зоны («топазовая» зона): щетки небольших (до 2 см) кристаллов ортоклаза, полупрозрачного альбита, дымчатого кварца с мусковитом и бесцветным топазом. Нами были исследованы образцы калишпата, которые представляли три основные зоны пегматита: графическую, блоковую ортоклазовую и топазовую, в то время как плагиоклазы были отобраны только из блоковой мусковит-полевошпатовой зоны. По рентгеноструктурным данным калишпаты могут быть отнесены к промежуточным микроклинам со степенью триклинности 0,4-0,45 и степенью моноклинной упорядоченности 0,74-0,79 (аналитик Т.Ю. Гуляева). Кварц изучался из двух зон: блоковой мусковит-полевошпатовой и зоны кварцевого ядра. Цвет кварца дымчатый, разной насыщенности. Образец из кварцевого ядра сильно замутнен газово-жидкими включениями и имеет слабую окраску. Образцы граната – алмадин-спессартинового состава; каолинит, наиболее поздний минерал, заполняющий друзовые пустоты в пегматите, характеризуются по рентгенографическим данным высокой степенью кристалличности.

Все изученные порообразующие минералы, слагающие пегматитовое тело жилы «Южная» (калишпаты, плагиоклазы, кварц, гранаты, бериллы, хризобериллы и каолиниты), характеризуются определенной люминесценцией при импульсном катодном возбуждении (рис.1-4). Установлено, что спектры ИКЛ всех изученных минералов по набору центров свечения качественно не отличаются от таковых при рентгеновском или слаботочном катодном возбуждении. Этот результат представляется нам достаточно неожиданным. Отметим, что из-за малых размеров кристаллов не удалось получить спектры ИКЛ корунда и минералов редкоземельных элементов – монацита и ксенотима; при этом их свечение наблюдалось визуально под катодным пучком на микрорентгеноспектральном анализаторе Jeol-5.

В спектрах калишпатов выделяются полосы с максимумами 1,80; 2,21-2,26; 2,57-2,64 эВ (рис.1), которые могут быть отнесены, соответственно, к свечению примесных ионов Fe^{3+} , замещающих ионы Si^{4+} в тетраэдрах структуры, а также примесных ионов Mn^{2+} и дырочных центров O^{\bullet} , которые образуются при вхождении в структуру сверхстехиометрического алюминия

Интенсивность ИКЛ, отн. ед.

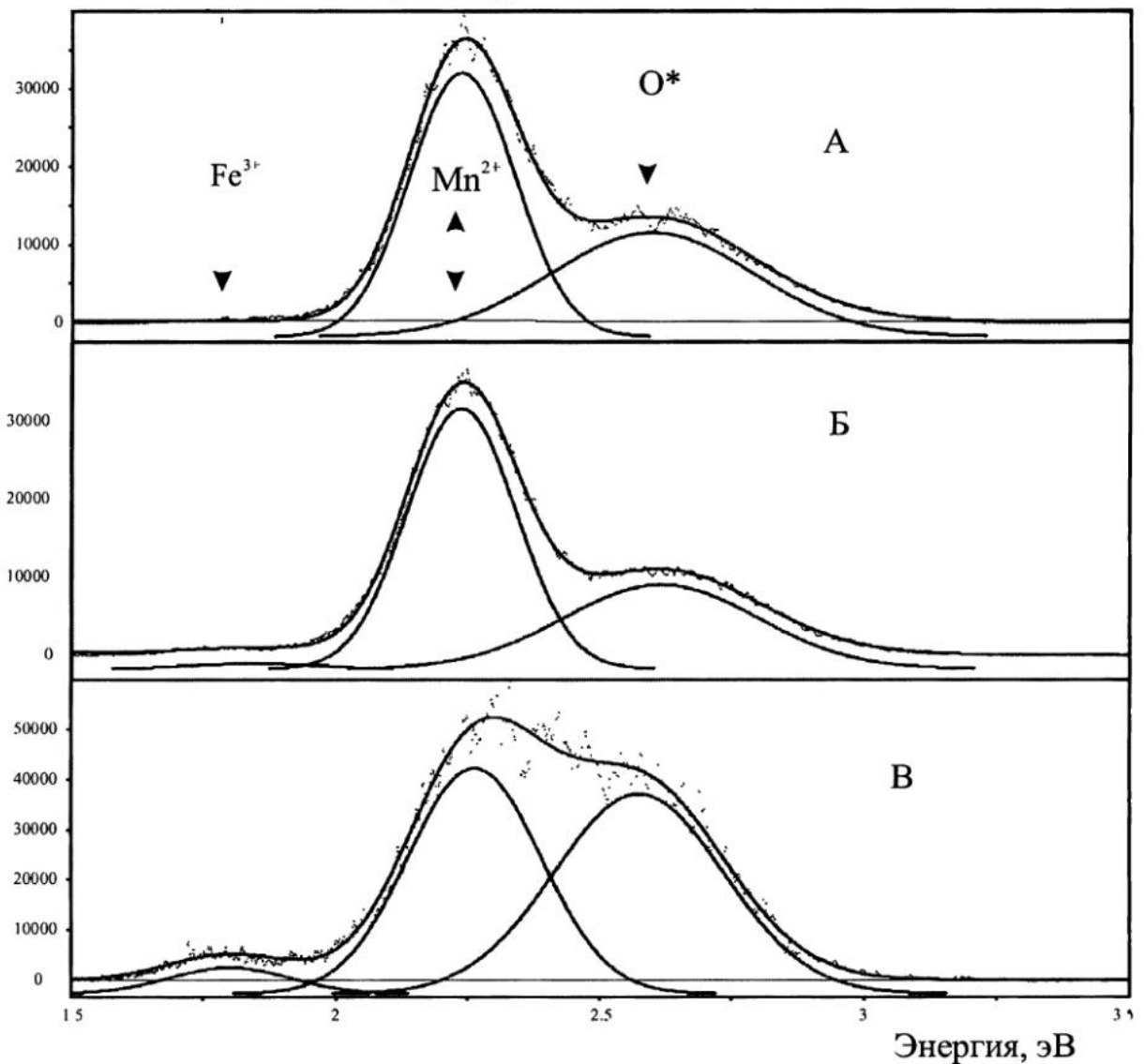


Рис. 1. Спектры импульсной катодолуминесценции калишпатов жилы «Южная»: а – графитовой, б – блоковой ортоклазовой, в – топазовой зоны.

Здесь и далее на рис. 2-4 приведено разложение спектров свечения на элементарные составляющие лоренцевой формы; число импульсов возбуждения – 30.

$Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. Заметим, что на спектрах форма полосы свечения центров O^* особенно ее коротковолновое крыло существенно искажается за счет нелинейности функции передачи прибора в этой спектральной области. В спектре ИКЛ калишпата топазовой зоны наиболее явно проявлена полоса ионов Fe^{3+} , в пробе из ортоклазовой зоны она выражена слабее, а в пробе графитовой зоны вообще отсутствует. В спектре калишпата топазовой зоны наиболее высокая интенсивность полосы O^* ; в меньшей степени

эта полоса проявлена в калишпатах других зон. Общая интегральная яркость калишпатов из всех трех исследованных зон соизмерима. Следует обратить внимание на интересную особенность спектра ряда калишпатов – наличие повторяющихся в экспериментах достаточно узких (шириной порядка 0.1 эВ) спектральных линий, явно связанных с процессами, происходящими в образце. В настоящее время природа этих линий неясна, не исключена их связь со спектральными линиями катионов матрицы

Интенсивность ИКЛ, отн. ед.

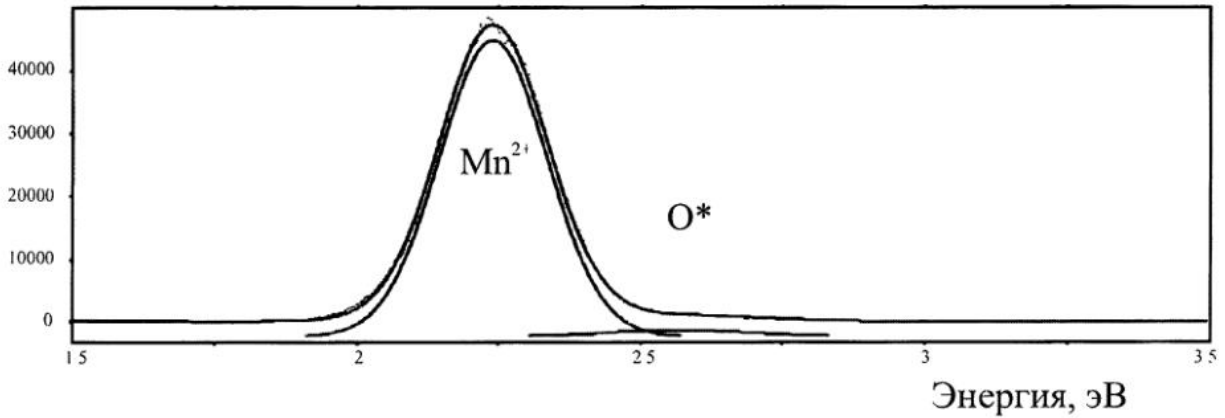


Рис. 2. Спектр импульсной катодолюминесценции плагиоклаза из блоковой мусковит-полевошпатовой зоны жилы «Южная».

минерала, возбуждаемых пучком электронов или вторичным рентгеновским излучением.

Форма спектров ИКЛ плагиоклазов (рис.2) более простая, чем у калишпатов: основной является полоса свечения ионов Mn^{2+} , люминесценция центров O^* проявлена очень слабо, свечения ионов Fe^{3+} вообще не наблюдается. В отличие от калишпатов, плагиоклазы имеют существенно более длительное свечение после единичного импульса возбуждения.

Из-за приборных ограничений не удается исследовать коротковолновую область спектра с энергией выше 3,5 эВ, в которой, как хо-

рошо известно, у полевых шпатов часто наблюдаются полосы, связанные со свечением примесей $Pb(Tl)$, Ce^{3+} , Eu^{3+} . Заметим, что в исследованных нами пробах полевых шпатов содержание последних находятся на пределе чувствительности ICP-MS спектрометра Elan 6000-DRC (фирма Perkin Elmer).

Спектр ИКЛ кварца как из блоковой мусковит-полевошпатовой, так и из зоны кварцевого ядра характеризуется широкой суперпозиционной полосой в интервале 2,50-2,65 эВ (рис.3), причем в образце из ядра максимум смещен в более коротковолновую область. Для

Интенсивность ИКЛ, отн. ед.

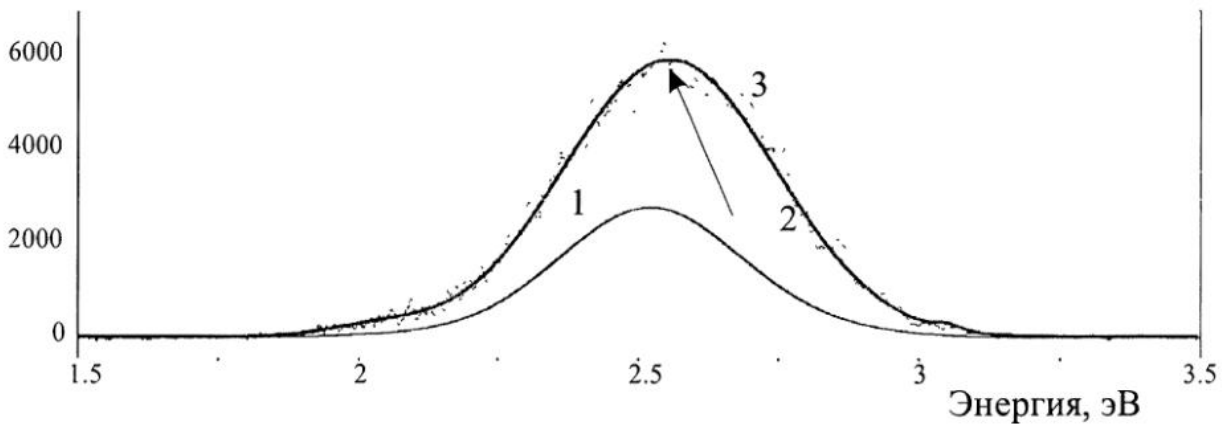


Рис. 3. Спектры импульсной катодолюминесценции кварца из блоковой мусковит-полевошпатовой зоны (1) и зоны кварцевого ядра (2 – начальная стадия ИКЛ после 30 импульсов, 3 – стационарное значение после разгорания после 60 импульсов).

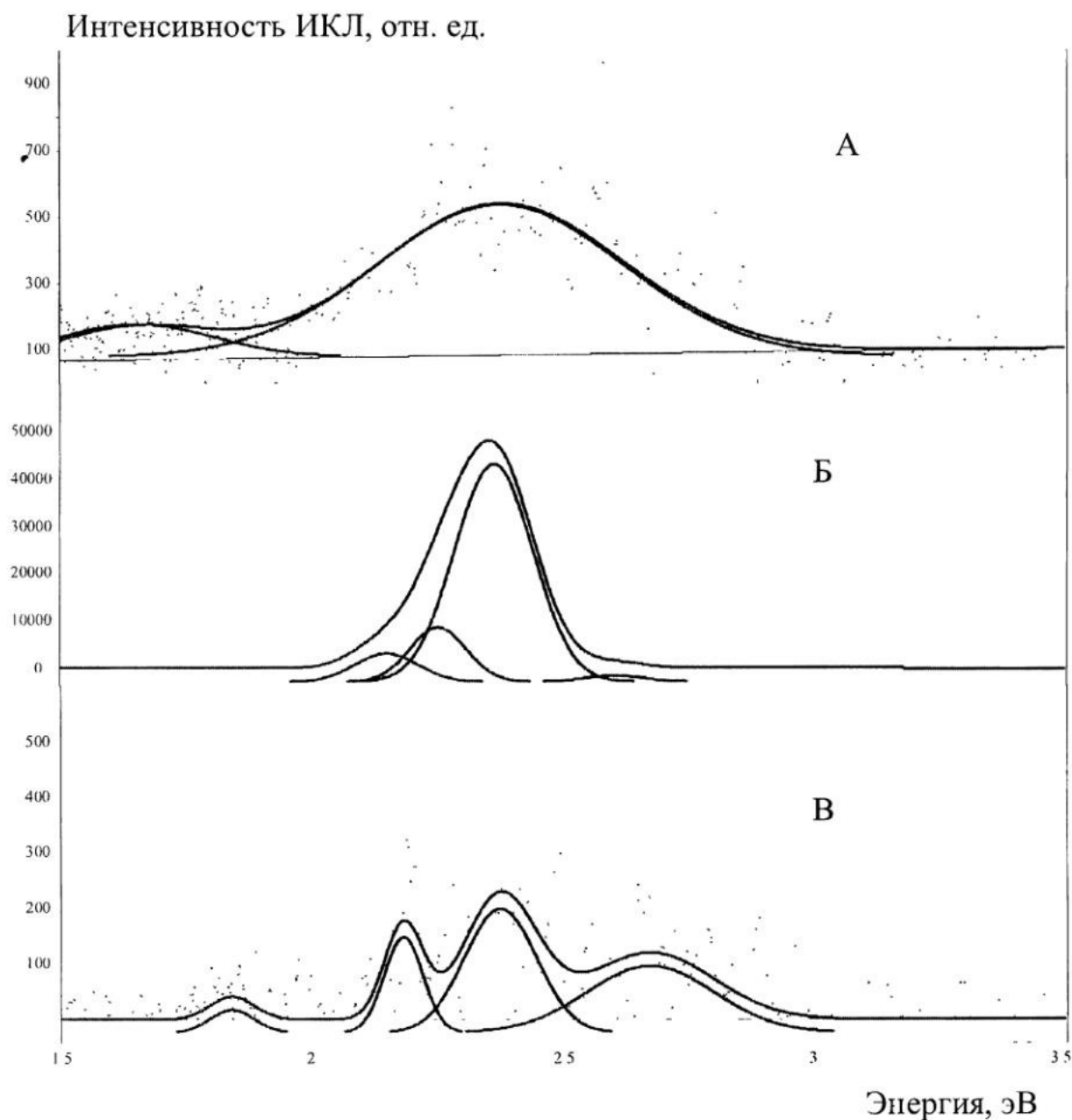


Рис. 4. Спектры импульсной катодолуминесценции граната (а), каолинита (б) и берилла (в) жилы «Южная».

этого кварца характерно значительное разгорание яркости люминесценции при повторном облучении электронными импульсами, стационарное значение яркости достигается только при их числе порядка 50-60, при этом максимум полосы излучения сдвигается от 2,65 до 2,55 эВ. Общая интегральная яркость свечения кварца в 5-10 раз ниже, чем яркость свечения полевых шпатов. Ввиду слабой яркости ИКЛ кварца выделить в его широком суперпозиционном спек-

тре отдельные компоненты затруднительно, поэтому вопросы интерпретации центров свечения остаются открытыми. Отметим лишь, что традиционно (см. например [Горобец, Рогожин, 2001]) полосы 2,52; 2,60 и 3,20 эВ в спектре кварца связываются с примесными ионами алюминия, ассоциированными с различными локальными компенсаторами заряда – одновалентными ионами Li, Na, H. Качественные оценки формы спектра ИКЛ свидетельствуют о том,

что количество центров Al-Li в образцах выше, чем Al-Na. Этот факт подтверждается и типичной окраской кварца.

Гранат альмандин-спессартинового состава характеризуется очень слабой ИКЛ, что вполне понятно, т.к. присутствующие в нем ионы закисного (окисного) железа – классический тушитель люминесценции. Вследствие этого даже при увеличении количества импульсов до 200 свечение остаётся слабым; спектр характеризуется широкой полосой с максимумом 2,37 эВ, по-видимому, связанной с ионами Mn^{2+} (рис. 4а). Заметим, что при рентгеновском возбуждении свечения у гранатов не фиксируется.

Интенсивность ИКЛ берилла (хризоберилла) еще более слабая (из-за высокого, до 3,3 %, содержания ионов железа в минерале). Используя специальные приемы обработки спектров, удается выделить полосы с максимумами в области 1,8; 2,2; 2,4 и 2,7 эВ (рис. 4в), по-видимому, связанные с ионами железа (хрома), марганца и кислородными центрами. Заметим, что ранее [Горобец, Прокофьев, 1981; Таращан, 1978; Соломонов, Михайлов, 2003] люминесценция хризобериллов была изучена на примере образцов из Уральских Изумрудных копей; полученные нами спектры люминесценции хризобериллов жилы «Южная» отличаются от приведенных в последней цитированной работе незначительно.

Спектр ИКЛ каолинита характеризуется достаточно интенсивной широкой полосой в области 2,72 эВ и двумя менее интенсивными 2,30 и 2,51 эВ (рис. 3г). По-видимому, длинноволновые полосы связаны с примесями d-ионов (Mn^{2+} , Fe^{3+} и др.), а основная коротковолновая полоса с дырочными центрами $-O^*$. Отметим, что ранее А.И.Бахтин [1985], изучавший спектры ФЛ каолинита, связывал похожую широкую полосу, имеющую некоторую внутреннюю структуру, с адсорбированными на поверхности уранильными группировками UO_2^{2+} и дырочными центрами AlO_4^+ .

Подводя итоги, отметим, что в рамках выполненной работы впервые получены спек-

тры ИКЛ ряда минералов жилы «Южная» Адуйского пегматитового поля; показано, что спектры калишпатов и кварца отражают особенности химического состава проб из разных зон пегматита. Опыт эксплуатации прибора «КЛАВИР» для возбуждения люминесценции минералов показал, что прибор характеризуется достаточной простотой, высокой экспрессностью получения спектров и удобством в работе, электронный пучок для возбуждения – относительно стабилен. При этом следует отметить основной недостаток прибора – отсутствие системы временного разрешения и узкий спектральный диапазон, в котором наблюдается свечение. В дальнейшей работе следует обратить внимание на исследование узких спектральных линий неясной природы, наблюдаемых в некоторых пробах минералов.

Работа выполнена в рамках программы ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Список литературы

- Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985. 195 с.
- Горобец Б.С., Прокофьев И.В. Люминесценция минералов бериллия // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 4. С. 117-130.
- Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: Изд-во ВИМС, 2001. 312 с.
- Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. Киев: Наукова думка, 1988. 178 с.
- Месяц Г.А. Генерирование мощных наносекундных импульсов. М.: Сов. радио, 1974. 256 с.
- Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и её применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 183 с.
- Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.